Ueber das Verhalten des basisch essigsauren Bleioxyds zu Zuckerlösungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Hanno Svoboda

aus Graz.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Januar 1896.

Berlin.

Buchdruckerei „Die Post“, Zimmerstrasse 94.

1896.

Bei polarimetrischen Zuckerbestimmungen bedient man sich zur Abscheidung anderweitiger optisch activer Körper, trübender Stoffe und zur Entfärbung der Lösung in der Regel des Bleiessigs. Es ist bekannt, dass dieses Verfahren keineswegs einwandfrei ist. Um den störenden Einfluss, welchen der Bleiessig ausübt, soweit als möglich zu vermindern, bemüht man sich, einen Ueberschuss daran möglichst zu vermeiden — was nicht immer oder wenigstens nicht in jedem Fall leicht zu erreichen ist — oder man versucht die Wirkung des Bleiessigs durch Zusatz anderer Stoffe (Alaun, Gerbsäure etc.) aufzuheben; ja man ist in gewissen Fällen von der Anwendung des Bleiessigs überhaupt abgekommen, nämlich, wenn sich gezeigt hat, dass die polarimetrische Untersuchung der mit Bleiessig behandelten Flüssigkeiten Ergebnisse liefert, die von den, nach andern einwandfreien Methoden erhaltenen, erheblich abweichen, z. B. bei Milch und Harn. Im allgemeinen kann man wohl sagen, dass bei Zuckerlösungen, die noch andere mit dem Bleiessig in Wechselwirkung tretende Stoffe, oder die Zuckerarten enthalten, deren Natur nicht sicher bekannt ist, der „Reinigung“ mit Bleiessig gewichtige Bedenken entgegenstehen.

Der Zusatz von Bleiessig zu Zuckerlösungen, kann, abgesehen von der Concentrationsänderung, welche voluminöse Niederschläge hervorrufen, das Ergebniss der polarimetrischen Gehaltsbestimmung nach folgenden Richtungen beeinflussen:

I. Die in der Zuckerlösung enthaltenen Salze ändern das Drehungsvermögen des Zuckers. Nach Bodenbender & Steffens (Zeitschr. d. V. f. Rübenz.-Ind. 31, 808) vermindern Kalium-, Natrium-, Baryumchlorid, schwefelsaure Magnesia, phosphorsaures Natron, kohlensaures Kali und -Natron die Rotation des Rohrzuckers. Auch nach K. Farnsteiner (Ber. 1890, 3570) wirken die Chloride des Strontiums, Baryums und Magnesiums drehungsvermindernd und die Einwirkung der Salze nimmt mit steigenden Mengen zu. „Die durch steigende Mengen von Chlorcalcium erzeugte Wirkung besteht zunächst in einer Verminderung des

Drehungsvermögens, welche bei weiterem Zusatz Null wird und schliesslich in eine Erhöhung des Drehungsvermögens übergeht". Sachs und Barbieri (N. Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 1884, 136) nehmen an, dass citronen-, schwefel- und oxalsaure Alkalien, sowie die Chloride der letzteren sich mit Bleiessig zu Alkaliacetat umsetzen, welches, wie sie durch Versuche zeigten, die Drehung des Rohrzuckers vermindert. Ueber den Einfluss der durch Wechselzersetzung entstehenden Alkaliacetate giebt auch Herles (Zeitschr. d. V. f. Rübenz.-Ind. 1890, 987) an, dass letztere das Drehungsvermögen von Rohrzuckerlösungen in bemerkenswerthem Maasse herabdrücken. Pribam und Neumann Wender (Ber. 24, 2200) fanden, dass die im diabetischen Harn vorhandenen inaktiven Substanzen, theils eine Erhöhung, theils eine Verminderung der Rotation von Traubenzuckerlösungeu bewirken können. Vermindernd wirken Harnstoff, Ammon- und phosphorsaure Salze. Nach Rimbach (Zeitschr. f. physikal. Chem. 9, 706) hingegen soll Chlorcalcium das Drehungsvermögen der Dextrose beträchtlich steigern.

Aus allen diesen Angaben geht hervor, dass das Drehungsvermögen von Zuckerlösungen durch Salze, die sich von vornherein in der Lösung befinden oder die erst durch Umsetzung mit dem zugesetzten Bleiessig entstehen, beeinflusst wird. Man wird also auch sagen können, dass der Bleiessig oder auch neutrales essigsaures Bleioxyd, eine ähnliche Wirkung, wie neutrale Salze überhaupt ausüben wird, wenn auch wegen der gleichzeitig stattfindenden chemischen Einwirkungen, die Salzwirkung an sich nicht leicht nachzuweisen sein wird.

II. Der Bleiessig kann, vermöge seiner ziemlich stark alkalischen Eigenschaften, ähnlich wie ätzende Alkalien oder alkalische Erden Zucker zerstören. Hierüber liegen keine Untersuchungen, wohl aber gelegentlich gemachte Beobachtungen vor. Bei längerer Einwirkung von Bleiessig auf Zucker treten Aenderungen in der Farbe ein, die auf eine Zersetzung des Zuckers schliessen lassen. Meine eigenen Versuche hierüber ergaben Folgendes:

25 ccm einer annähernd 20 %igen Zuckerlösung (deren Multirotation durch 24stündiges Stehen aufgehoben war) mit 22,5 ccm Bleiessig versetzt, zeigten nach 3stündigem Stehen im verschlossenen Kölbchen folgende Farbenänderungen:

Rohrzucker und Raffinose:	farblos
Maltose:	rosa
Galactose:	orange-gelb
Lävulose:	gelb
Dextrose:	hellgelb
Milchzucker:	gelblich

Nach 24stündigem Stehen — nach welcher Zeit eine weitere Farbenveränderung nicht eintrat —, wurden die Lösungen mit je 2,5 ccm

concentrirter Essigsäure versetzt d. i. schwach angesäuert, und polarisirt. In gleicher Weise bereitete Gemische wurden vor dem Bleiessigzusatz mit der angegebenen Menge Essigsäure versetzt und ebenfalls polarisirt.

	Rohrzucker	Dextrose	Lävulose	Milchzucker	Maltose	Galactose	Raffinose
Drehung mit Ausschluss der zerstörenden Wirkung des Bleiessigs, Grade	39,5	30,55	— 46,5	30,2	75,6	47,0	58,5
Drehung nach 24stündiger Einwirkung des Bleiessigs, Grade . .	39,5	24,05	— 40,0	24,9	71,4	22,1	58,35
Von 100 Theilen Zucker zerstört	0	21,3	14,01	17,61	5,61	52,98	0,34

Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich: 1. Zuckerarten, welche bei längerem Stehen keine Farbenveränderungen aufweisen, wie Rohrzucker und Raffinose, werden durch Bleiessig auch nicht zersetzt. Das Auftreten einer Farbenveränderung ist ein sicheres Zeichen für eine mehr oder minder weitgehende Zerstörung, wenngleich ein Parallelismus zwischen Stärke der Färbung und Zuckerzerstörung nicht besteht. 2. Die durch die Alkalität des Bleiessigs verursachte Zuckerzerstörung kann bei manchen Zuckerarten eine sehr beträchtliche Höhe erreichen; hinsichtlich ihrer Zersetzbarkeit lassen sich die Zuckerarten in aufsteigender Linie, wie folgt ordnen: Maltose, Lävulose, Milchzucker, Dextrose, Galactose. 3. Obwohl sich die angegebenen Werthe auf eine 24stündige Einwirkung des Bleiessigs beziehen, so deutet doch das Auftreten einer deutlichen Färbung darauf hin, dass bei leicht angreifbaren Zuckerarten auch schon nach verhältnissmässig kurzer Einwirkung eine Zuckerzerstörung stattfinden kann.

III. Die verschiedenen Zuckerarten bilden mit neutralem und mit basisch essigsaurem Bleioxyd Saccharate, welche ein anderes Drehungsvermögen zeigen als die Zucker selbst. Gill (Zeitschr. d. V. f. Rübenz.-Ind. 1871, 259) berichtet, dass eine Lävuloselösung auf Zusatz von Bleiessig rechtsdrehend wird, bedingt durch die Bildung einer löslichen rechtsdrehenden Bleiverbindung. Ebenso verhält sich Invertzucker. Nach H. Winter (N. Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 1881, 283) gab eine etwa 9 %ige mit 1 Vol. Bleiessig versetzte Lävuloselösung eine Linksdrehung von 4,50 und eine mit 3 Vol. Bleiessig behandelte eine Rechtsdrehung von 2°. Bittmann (Zeitschr. d. V. f. Rübenz.-Ind. 30, 875) fand, dass bei Steigerung des Bleiessigzusatzes das Drehungsvermögen einer Invertzuckerlösung sich von — 2,3 bis auf + 7,4° änderte. Nach Muentz

(Zeitschr. d. V. f. Rübenz.-Ind. 26, 735) und A. Weisberg (Chem. Centr.-Bl. 188, II, 1249) soll auf wässrige Rohrzuckerlösungen auch ein grosser Ueberschuss von Bleiessig wirkungslos sein. Das Rotationsvermögen der Maltose wird nach Kjeldahl (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen, 16, 477) stark herabgedrückt; diese Erscheinung verschwindet aber wieder nach dem Ansäuern der Lösung. Die Drehung der Raffinose wird nach Weisberg (Bull. Assoc. Chim. 9, 498) durch steigende Mengen von Bleiessig vermindert.

IV. Aus reinen wässrigen Lösungen wird von den bekannteren Zuckerarten nur Mannose durch Bleiessig gefällt (Reiss, Ber. 22, 609; Fischer, ibid. 22, 1155). Unter Umständen wird aber, wie ich gefunden habe, auch Raffinose aus reiner wässriger Lösung durch Bleiessig als schwerlösliches Bleisaccharat gefällt, nämlich dann, wenn man den Bleioxydgehalt des Bleiessigs über das übliche Maass hinaus vermehrt; und zwar dadurch, dass man unter gelindem Erwärmen grössere Mengen von Bleioxyd in Bleiessig einträgt und die Flüssigkeit von der breiigen Masse absaugt. Eine 20 und eine 10 %ige Raffinoselösung erstarrte auf Zusatz eines derartigen Bleiessigs nach achtstündigem, eine 5 %ige Lösung nach dreitägigem Stehen zu einer durchsichtigen gelatinösen Masse, während sich in einer 1 %igen Lösung nach dieser Zeit nur ein sehr geringer Bodensatz bildete.

V. In Zuckerlösungen, die gewisse Salze enthalten, können sich unlösliche Saccharate bilden, die sich dann der Beobachtung entziehen, wenn sich gleichzeitig anderweitige schwer lösliche Bleiverbindungen ausscheiden; gewöhnlich spricht man, wenn in solchen Fällen Zuckerverluste wahrgenommen werden, von einem „Mitniedergerissenwerden“ des Zuckers. Ob nun indifferente Niederschläge überhaupt Zucker „mit niederreissen“, erscheint sehr fraglich, da die durch die Niederschlagsbildung eintretende Concentrationsveränderung sehr schwer zu controliren ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach, hat man es in der Regel in derartigen Fällen mit wirklichen Zuckerfällungen zu thun. Selbstredend wird ein Gehalt an freiem Alkali in der Zuckerlösung in ähnlicher Weise zu einer Bildung von unlöslichem Bleisaccharat führen, wie dies bei der Anwendung von ammoniakalischem Bleiessig, dem bekannten Fällungsmittel für Zucker aller Art stattfindet. Auf diese Thatsache führt H. Claassen (Zeitschr. d. V. f. Rübenz.-Ind. 1890, 385), die Zuckerfällung zurück, welche eintritt, wenn Bleiessig auf Zuckerlösungen bei Gegenwart solcher Alkalisalze einwirkt, deren Säuren mit Blei schwerlösliche Verbindungen bilden. „Bei allen Versuchen zeigte sich der grosse Einfluss, welchen die angeführten Salze (Chlorkalium, Chlornatrium, oxalsaures Kali, phosphorsaures Natron) auf die Polarisationsverminderung durch Bleiessig haben. Die Erklärung hiefür liegt nahe: durch den Zusatz des

Bleiessigs zu den salzhaltigen Zuckerlösungen bilden sich unlösliche Bleisalze, während gleichzeitig freies Alkali auftritt, wie sich aus der Gleichung ergiebt:

$$4\,KCl + Pb\,(C_2H_3O_2)_2 + PbO + H_2O = 2\,PbCl_2 + 2\,C_2H_3O_2K + 2\,KOH$$

Das freie Alkali bewirkt aber sofort die Bildung von unlöslichem Tribleisaccharat, welches durch Zusatz von Kali — oder Natronhydrat zu einer Lösung von Zucker und Bleiacetat entsteht. Dass allein diese vorübergehende Entstehung von freiem Alkali die Ursache der so stark vermehrten Polarisationsverminderung ist, geht daraus hervor, dass dieselbe in viel geringerem Maasse stattfindet, wenn man die Zuckerlösung soweit mit Essigsäure ansäuert, dass sie auch nach Zusatz des Bleiessigs neutral oder schwach sauer bleibt". Da sich diese Versuche nur auf alkoholische Rohrzuckerlösungen beziehen, so ist — strenge genommen — mit denselben nicht bewiesen, dass die gleichen Umsetzungen auch in wässrigen Lösungen vor sich gehen und dass die genannten Neutral-Salze auch in wässrigen Lösungen einen störenden Einfluss ausüben. Wie später nachgewiesen werden wird, findet letzteres in der That statt, aber sowohl für alkoholische als wässrige Lösungen trifft die von Claassen angegebene Erklärung nicht zu.

E. Brücke (Sitzgsb. d. Wiener Akad. 1860, XXXIX, 10) bemerkt in einer Abhandlung über die Zuckerbestimmung im Harn: „dass auch bisweilen schon der durch basisch essigsaures Blei ohne Zusatz von Ammoniak hervorgebrachte Niederschlag zuckerhaltig sei;" woraus er die Anwesenheit einer Substanz im Harn folgert, welche die Fällung des Zuckers durch Bleiessig vermittelt. Nach Striegler (Zeitschr. d. V. f. Rübenz.-Ind. 1890, 968) werden, wenn man bei der Invertzuckerbestimmung in der Melasse Bleiessig zur Fällung verwendet, zu niedrige und unter sich nicht übereinstimmende Resultate erhalten, weil der Niederschlag von organischen Bleiverbindungen wechselnde Mengen von Invertzucker „mit niederreisst". Mehrfach findet sich auch die Ansicht vertreten, dass die durch diese Zuckerverluste bedingten Untersuchungsfehler durch jene compensirt werden, welche durch die Vernachlässigung des Niederschlagsvolumens entstehen. So berichtet z. B. Bornträger (Zeitschr. f. ang. Chem. 1894, 583): „dagegen gleichen sich nach Viard die beiden Fehler aus, welche bei der Ausfällung von Weinen mit Bleiessig durch das Mitniederfallen von Zucker und durch die Verminderung des eigentlichen Flüssigkeitsvolumens entstanden sind. Er wies dies bei einem Wein mit 5,237 % Invertzucker direct nach. Von dem Mitreissen von Zucker bei der Bleiessigfällung hatten bereits vorher Robinet und auch Gautier gesprochen. Nach Letzterem soll namentlich bei der Abscheidung des Bleis durch Soda Zucker mitniederfallen".

Späterhin folgert Borntträger (l. c. 590): „die somit erwiesene Thatsache, dass das Volumen der durch Bleiessig mit und ohne nachfolgende Anwendung von schwefel- oder kohlensaurem Natron in Gegenwart oder Abwesenheit von Chlornatron erzeugte Niederschläge bei der Zuckerbestimmung in Weinen keinen Einfluss auf die Resultate ausübt, wird wohl von einer stattfindenden geringen Mitfällung von Zucker abhängen".

Ueber den Einfluss des Bleiessigs auf reine wässrige Lösungen von Zucker verschiedener Art geben meine eigenen Versuche folgende Aufschlüsse.

Zu den Versuchen diente ein Bleiessig, bereitet nach der Vorschrift der Pharm. Gallic., d. i. die Lösung von 3 Theilen Bleizucker in 8 Theilen Wasser, digerirt mit einem Theil Bleiglätte. Da die Wirkung eines Bleiessigs im wesentlichen von seiner Basicität — bedingt durch den Gehalt an gelöstem Bleioxyd — abhängt, so sei an dieser Stelle über die Zusammensetzung des von mir benützten Bleiessigs und die Methoden der Untersuchung folgendes mitgetheilt: die Basicität eines Bleiessigs lässt sich durch Titriren mit einer Säure unter Zuhülfenahme der bekannten Indicatoren nicht direct bestimmen, wohl aber, wenn man eine abgemessene Menge Bleiessig mit titrirter Schwefelsäure im Ueberschusse zersetzt 3 Stunden stehen lässt und einen aliquoten Theil des Filtrats mit Natronlauge und Lakmustinktur zurücktitrirt. 10 ccm des Bleiessigs wurden mit 100 ccm Halb-Normalschwefelsäure versetzt; nach dreistündigem Stehen des Gemisches wurden in 50 ccm des Filtrats die Acidität bestimmt. 100 ccm Bleiessig verbrauchten zur Neutralisation des basischen Bleioxyds 73,25 ccm Normalschwefelsäure. Die Destillation mit überschüssiger Phosphorsäure im Wasserdampfstrom ergab ein Destillat, welches zur Neutralisation 178,3 ccm Normalnatronlauge verbrauchte = 9,09 Essigsäureanhydrid = 19,87 g Bleioxyd. Gesammtmenge an Bleioxyd (bestimmt als schwefelsaures Blei) = 28,14 g 100 ccm Bleiessig enthielten also: 9,09 g Essigsäureanhydrid, 28,14 g Gesammtbleioxyd, 19,87 g neutrales essigsaures Bleioxyd, 8,16 g basisches Bleioxyd (titrimetrisch; berechnet aus der Differenz von Gesammt- und essigsaurem Bleioxyd = 8,27 g).

Zu den Untersuchungen dienten: Rohrzucker-Raffinade; Dextrose aus Rohrzucker von mir nach Soxhlet's Verfahren dargestellt; Schering'sche käufliche Lävulose, nicht weiter gereinigt; Milchzucker reinster käuflicher, nochmals unkrystallisirt; Maltose und Galactose nach Soxhlet's Verfahren von mir dargestellt; Raffinose von Merk-Darmstadt, umkrystallisirt. Zu den polarimetrischen Untersuchungen wurde in allen Fällen der Schmidt-Haensch'sche Halbschattenapparat mit doppelter Quarzkeilcompensation verwendet; die angegebenen Grade bedeuten demgemäss Saccharimetergrade (Ventzke-Soleil'sche Scala). Die Zuckermenge wurde in gewöhnlicher

Weise — 1 Kreisgrad = 0,346 Saccharimetergrade — und aus den folgenden specifischen Drehungen berechnet:

Dextrose	$[\alpha]_D$	= 52,74	für eine Concentration von 10 g Zucker in 100 ccm bei 20° C.
Lävulose	„	= 95,5	
Milchzucker	„	= 52,53	
Maltose	„	= 138,29	
Galactose	„	= 80,48	
Raffinose	„	= 104,5	

Die Multirotation der Zuckerarten wurde durch 24stündiges Stehen oder durch Erhitzen der Lösungen aufgehoben. Die Concentration der zu polarisirenden Lösungen wurde so gewählt, dass je 10 g Zucker in 100 ccm Flüssigkeit enthalten waren. Es wurden verglichen: reine wässrige Lösungen, Zuckerlösungen mit steigendem Gehalt an Bleiessig und solche, welche vor dem Bleiessigzusatz mit so viel Eisessig versetzt waren, dass das Flüssigkeitsgemisch schwach saure Reaction zeigte, also nur Bleizucker nebst einem geringen Ueberschuss an freier Essigsäure enthielt; (für je 100 ccm Bleiessig waren 7,5 ccm Eisessig erforderlich, um eine etwas stärker saure Reaction zu erhalten, als eine Bleizuckerlösung von gleichem Bleigehalt aufwies). Solche angesäuerte Lösungen sind dann selbstredend dasselbe wie angesäuerte Bleizuckerlösungen von dem Bleigehalt des Bleiessigs; in ihrer Wirkung sind sie aber nicht mit neutralen Bleizuckerlösungen ganz identisch, denn wie gezeigt werden wird, bewirken erstere in Milchzucker- und Galactoselösungen merkwürdigerweise eine Trübung, letztere nicht. In allen Fällen wurden den Flüssigkeiten vor dem Auffüllen zu 100 ccm einige Tropfen einer Aufschlämmung von spanischer Erde hinzugefügt, um vollständig klare Filtrate zu erhalten.

Tabelle I.

Rohrzucker

Drehung in reiner wässriger Lösung im 4 dm-Rohr: 76,30 = 9,95 g.

Bleiessig-zusatz ccm	Bleiessig allein			Bleiessig + Essigsäure		
	Saccharimetergrade		Zucker g	Saccharimetergrade		Zucker g
	abgelesen	anstatt 100		abgelesen	anstatt 100	
5	76,0	99,6	9,898	76,5	100,2	9,96
10	76,6	100,3	9,976	76,5	100,2	9,96
20	77,0	100,9	10,03	76,5	100,2	9,96
40	76,5	100,2	9,96	76,8	100,6	10,002
60	76,0	99,6	9,898	77,0	100,9	10,03

Das Drehungsvermögen wässriger Rohrzuckerlösungen wird durch Bleiessig in geringer, aber doch deutlich erkennbarer Weise beeinflusst

und zwar derart, dass bei steigenden Mengen zugesetzten Bleiessigs anfänglich eine geringe Verminderung, dann eine Vermehrung und schliesslich wieder eine Abnahme der Drehung eintritt.

Steigende Mengen vorher mit Essigsäure angesäuerten Bleiessigs erhöhen im geringen Maasse, und zwar gleichmässig ansteigend, das Drehungsvermögen einer Rohrzuckerlösung.

Tabelle II.

Dextrose

Drehung in reiner wässriger Lösung im 4 dm-Rohr: 61,4 = 10,07 g.

Bleiessig-zusatz ccm	Bleiessig allein			Bleiessig + Essigsäure		
	Saccharimetergrade		Zucker g	Saccharimetergrade		Zucker g
	abgelesen	anstatt 100		abgelesen	anstatt 100	
5	60,8	99,0	9,97	61,4	100,0	10,07
10	60,4	98,3	9,91	61,8	100,6	10,13
20	59,9	97,5	9,82	62,3	101,4	10,22
40	60,8	99,0	9.97	62,3	101,4	10,22
60	61,6	100,3	10,10	62,6	101,9	10,27

In wässrigen Dextroselösungen bewirkt der Zusatz steigender Mengen Bleiessigs anfänglich eine merkliche Verminderung (100 : 97,5), weiterhin aber eine kleine Erhöhung der Polarisation.

Bleiessig mit etwas freier Essigsäure ruft eine nicht unbedeutende und constante Zunahme (100 : 101,9) der Drehung hervor.

Tabelle III.

Lävulose

Drehung in reiner wässriger Lösung im 4 dm-Rohr: 91,70.
Beobachtungstemperatur 23 °.

Bleiessig-zusatz ccm	Bleiessig allein			Bleiessig + Essigsäure		
	Saccharimetergrade		Zucker g	Saccharimetergrade		Zucker g
	abgelesen	anstatt 100		abgelesen	anstatt 100	
5	— 89,0	97,0	—	— 91,6	99,8	—
10	— 86,0	93,7	—	— 91,4	99,6	—
20	— 81,6	88,9	—	— 92,4	100,7	—
40	— 70,9	77,3	—	— 93,7	102,1	—
60	— 59,2	64,5	—	— 93,8	102,2	—

Das Drehungsvermögen der Lävulose wird stärker als das irgend einer andern Zuckerart durch Bleiessig verringert (100 : 64,5) und zwar ungefähr proportional dem Bleiessigzusatz.

Angesäuerter Bleiessig bewirkt anfänglich eine geringe Abnahme, bei weiterem Zusatz eine deutliche, der zugesetzten Menge proportionale Steigerung (100 : 102,2) der Drehung.

Tabelle IV.

Milchzucker

Drehung in reiner wässriger Lösung im 4 dm-Rohr: 60,2 = 9,90 g.

Bleiessig-zusatz ccm	Bleiessig allein			Bleiessig + Essigsäure		
	Saccharimetergrade		Zucker g	Saccharimetergrade		Zucker g
	abgelesen	anstatt 100		abgelesen	anstatt 100	
5	58,4	97,0	9,61	59,7	99,1	9,82
10	56,7	94,1	9,33	59,8	99,3	9,84
20	53,6	89,0	8,82	59,6	99,0	9,81
40	48,1	79,9	7,91	59,1	98,1	9,72
60	42,6	70,7	7,01	59,0	98,0	9,71

In Milchzuckerlösungen bewirkt der Zusatz von Bleiessig eine starke, den Bleiessigmengen proportionale Drehungsabnahme (100 : 70,7). Eigenthümlich ist das Verhalten von Milchzuckerlösungen gegenüber dem mit Essigsäure angesäuerten Bleiessig (oder auch angesäuerter Bleizuckerlösung). In allen Lösungen tritt eine mehr oder minder deutliche Trübung auf, und zwar am stärksten bei einem Gehalt von 20 und 40 ccm Bleiessig in 100 ccm der 10 %igen Milchzuckerlösung. Es ist hierbei gleichgiltig, ob die Lösung vor oder nach dem Bleizuckerzusatz angesäuert wird. Neutrale Bleizuckerlösungen zeigen dieses Verhalten nicht.

Die filtrirten Lösungen zeigten eine geringe Drehungsabnahme und zwar im allgemeinen proportional den Mengen der zugesetzten Flüssigkeit: je 5 ccm angesäuerten Bleiessigs verringern die Drehung im 2 dm-Rohre um 0,9—0,73 Saccharimetergrade. Die, mit dem die Trübung bedingenden Niederschlage, ausgeschiedenen Zuckermengen sind jedenfalls sehr gering, denn diese Zuckerverluste machen sich neben der durch die sonstige Wirkung der angesäuerten Bleizuckerlösung hervorgerufenen nicht bemerkbar.

Tabelle V.

Maltose

Drehung in reiner wässriger Lösung im 2 dm-Rohr: 78,55 = 9,81 g.

Bleiessig-zusatz ccm	Bleiessig allein			Bleiessig + Essigsäure		
	Saccharimetergrade		Zucker g	Saccharimetergrade		Zucker g
	abgelesen	anstatt 100		abgelesen	anstatt 100	
5	78,05	99,3	9,75	78,3	99,68	9,78
10	77,7	98,9	9,71	78,3	99,68	9,78
20	77,05	98,0	9,63	78,25	99,61	9,78
40	76,0	96,7	9,50	78,15	99,49	9,76
60	75,1	95,4	9,38	78,2	99,55	9,77

Die Drehung wässriger Maltoselösungen wird durch Bleiessig in mässigem Grade annähernd proportional der zugesetzten Menge verringert (100 : 95,4).

Bleiessig und Essigsäure bewirken nur eine sehr geringe Polarisationsabnahme (100 : 99,49).

Tabelle VI.

Galactose

Drehung in reiner wässriger Lösung im 4 dm-Rohr: 91,8 = 9,86 g.

Bleiessig-zusatz ccm	Bleiessig allein			Bleiessig + Essigsäure		
	Saccharimetergrade		Zucker g	Saccharimetergrade		Zucker g
	abgelesen	anstatt 100		abgelesen	anstatt 100	
5	88,8	96,7	9,54	91,2	99,3	9,79
10	86,2	93,9	9,26	91,0	99,1	9,77
20	80,5	87,6	8,64	90,9	99,0	9 76
40	71,8	78,2	7,71	90,6	98,7	9,73
60	63,1	68,7	6,78	90,7	98,8	9,74

In Lösungen von Galactose rufen steigende Mengen von Bleiessig, in fast gleichem Verhältnisse wie bei Milchzucker, eine sehr starke, dem Zusatz proportionale Abnahme der Drehung hervor: je 5 ccm Bleiessig verringern die Drehung im 2 dm-Rohre um 1,5 — 1,2 Saccharimetergrade.

Bleiessig und Essigsäure ergaben eine geringe, dem Zusatz proportionale Verminderung des Drehungsvermögens. Für die auftretenden Trübungserscheinungen gilt dasselbe, was hierüber bei Milchzucker gesagt wurde.

Tabelle VII.

Raffinose

Drehung in reiner wässriger Lösung im 2 dm-Rohr: 69,15 = 11,48 g.

Bleiessig-zusatz ccm	Bleiessig allein			Bleiessig + Essigsäure		
	Saccharimetergrade		Zucker g	Saccharimetergrade		Zucker g
	abgelesen	anstatt 100		abgelesen	anstatt 100	
5	67,8	98.0	11,25	69,1	99,9	11,47
10	66,6	96,3	11,05	69,1	99,9	11,47
20	64,65	93,4	10,73	68,95	99,7	11,44
40	61,65	89,1	10,23	68,75	99,4	11,41
60	58,7	84,8	9,74	68,75	99,4	11,41

Das Drehungsvermögen wässriger Raffinoselösungen wird durch Bleiessig, porportional dem Zusatz, stark vermindert (100 : 84,8); die durch Bleiessig und Essigsäure bewirkte Drehungsabnahme hingegen ist sehr gering (100 : 99,4).

Hinsichtlich der Veränderungen des Drehungsvermögens durch Bleiessig lassen sich in aufsteigender Linie, die Zuckerarten, wie folgt, gruppiren: Rohrzucker, Dextrose, Maltose, Raffinose, Milchzucker, Galactose, Lävulose; hinsichtlich der Wirkung von angesäuertem Bleiessig: Maltose, Raffinose, Rohrzucker, Galactose, Dextrose, Milchzucker, Lävulose.

Bei jenen Zuckerarten, bei welchen der Bleiessig eine starke Aenderung des Drehungsvermögens hervorruft, reichen zur Erklärung des Vorganges von den früher aufgezählten Möglichkeiten diejenigen nicht aus, welche sich auf die reine Salzwirkung und auf den zersetzenden Einfluss der basischen Flüssigkeit beziehen. Die Abscheidung unlöslicher Zucker - Bleiverbindungen aus mit Salzen verunreinigten Lösungen kann hier überhaupt nicht in Frage kommen; ebenso nicht die Ausfällung unlöslicher Bleiverbindungen, wie z. B. bei Mannose. Es bleibt keine andere Annahme übrig, als dass sich wasserlösliche Bleisaccharate bilden, die ein anderes Drehungsvermögen besitzen, als die Zucker selbst. Zur Isolirung dieser, oder wenigstens ähnlich zusammengesetzter Verbindungen wurde der bekannte Weg der Fällung mit Alkohol eingeschlagen. Da konstant zusammengesetzte Bleisaccharate auf diese Weise ohnedies nicht zu erhalten sind und auch das Verhältniss von Zucker zu Blei in solchen Verbindungen für die Aufklärung der hier zu besprechenden Erscheinungen belanglos zu sein scheint, so wurde bei allen Zuckerarten ein gleich starker Ueberschuss von Bleiessig — 300 ccm auf je 10 g Zucker in concentrirter wässriger Lösung — angewendet und das erhaltene Flüssigkeitsgemisch mit soviel Alkohol gefällt, dass

das Filtrat auf weiteren Alkoholzusatz keine merkliche Abscheidung mehr ergab; hierzu waren 2—7 Liter Alkohol erforderlich. Die Niederschläge wurden nach völligem Absaugen der Flüssigkeit mit absolutem Alkohol ausgewaschen, mittels einer hydraulischen Presse bei einem Druck von 300 Atm. zwischen öfters erneuten Lagen von Filtrirpapier trocken gepresst und über Schwefelsäure in der Luftleere getrocknet.

Untersuchung der Bleisaccharate:

Das Blei wurde aus essigsaurer Lösung als schwefelsaures Blei gefällt und als solches gewogen. Der Zuckergehalt wurde in schwach essigsaurer Lösung durch Polarisation bestimmt, gleichzeitig aber auch das Drehungsvermögen nicht angesäuerter wässriger Lösungen derselben Concentration ermittelt. Zur Bestimmung der Essigsäure wurden je 5 g Substanz in Wasser gelöst, mit 25 ccm 25 %iger Phosphorsäure versetzt, auf 200 ccm aufgefüllt, 50 ccm des Filtrats im Wasserdampfstrom destillirt und das Destillat mit Viertel-Normalnatronlauge titrirt.

Die trockenen, wenig hygroskopischen Verbindungen verändern auch nach längerem Aufbewahren ihre weisse Farbe nicht, mit Ausnahme der Galactose-Bleiverbindung, welche schwach gelb wurde; wie ja auch wässrige Galactoselösungen bei Gegenwart von Bleiessig die stärkste Farbenveränderung zeigen. Keine der Verbindungen zeigte in saurer Lösung Multirotation.

Zusammensetzung der wasserlöslichen Bleisaccharate.

Tabelle VIII.

	Bleioxyd %	Zucker %	Essigsäure-anhydrid %
Rohrzucker . . .	66,50	16,70	15,90
Dextrose	72,43	10,98	16,53
Lävulose	72,38	10,91	15,57
Milchzucker . . .	70,82	14,27	14,69
Maltose	67,55	16,12	13,64
Galactose . . .	73,56	11,03	15,32
Raffinose	67,82	16,02	15,27

Wie man sieht, sind die Unterschiede in der Zusammensetzung der in Wasser löslichen Bleisaccharate nicht bedeutend: der Gehalt an Bleioxyd bewegt sich zwischen 66,50 und 73,56 %, der an Zucker zwischen 10,91 und 16,70 % und der an Essigsäureanhydrid zwischen 13,64 und 16,53 %. Vergleicht man den wirklichen Zuckergehalt der Saccharate — bestimmt in der sauren Lösung — mit jenem, der sich

aus dem Drehungsvermögen der Saccharate selbst berechnen würde — Polarisation in nicht angesäuerter wässriger Lösung — so gelangt man zu Folgendem:

Zuckergehalt in Lösung:	Rohrz.	Dextr.	Lävul.	Milchz.	Maltose	Galact.	Raffin.
saurer	16,7	10,98	10,91	14,27	16,12	11,03	16,02
nicht angesäuerter	17,93	7,47	0,00[1])	4,46	13,25	2,07	15,62

Das Verhalten der Bleisaccharate zum polarisirten Lichte stimmt im allgemeinen mit dem überein, welches die mit Bleiessig versetzten Zuckerlösungen zeigen. Die Bleiverbindungen der Maltose, Dextrose, Galactose, des Milchzuckers und der Lävulose — in aufsteigender Linie geordnet – drehen in reiner wässriger Lösung bedeutend schwächer als in angesäuerter; die wässrige Lösung der Rohrzucker-Bleiverbindung dreht stärker in der basischen als in der sauren Lösung. Eine Ausnahme macht nur die Raffinose: die wässrige Lösung der Bleiverbindung hat nahezu dasselbe Drehungsvermögen wie die saure und zwar zeigt dieses Verhalten nicht nur die Bleiverbindung der angegebenen Darstellungsweise, sondern auch diejenige, die durch Fällen von 10 g Raffinose, gelöst in 20 ccm Wasser und versetzt mit 60 ccm Bleiessig, erhalten wurde; dieses Mischungsverhältniss entspricht dem extremsten Fall in Tabelle 7.

Eine Erklärung für das abweichende Verhalten der Bleiraffinosate kann nur mit der Annahme gegeben werden, dass aus den mit Bleiessig versetzten Raffinoselösungen durch Alkohol andere Verbindungen gefällt werden, als in der wässrigen Lösung enthalten sind.

In der Literatur finden sich über die durch Fällen von Zuckerlösungen mit Bleiessig und Alkohol erhaltenen Bleisaccharate verhältnissmässig nur wenig Angaben.

Eine Bleiverbindung des Rohrzuckers, gefällt durch Bleiessig aus alkoholischer Lösung wurde von Boivin und Loiseau (Compt. rend. 1865, 60) sowie Weisberg (N. Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 20, 54) beschrieben und von ihnen als ein dreibasisches Saccharat von der Formel $C_{12}H_{16}Pb_3O_{11}$ angesprochen. Winter hat durch 12stündiges Digeriren von Bleihydroxyd mit 40%iger Lävuloselösung und Fällen des Filtrats mit 1 Vol. Alkohol ein dunkelgelbes Lävulosat von der Formel $C_6H_{12}O_{10}\ 2\left(Pb\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right)$ erhalten. Dubrunfaut giebt an, dass er durch Lösen von Bleioxyd in Milchzuckerlösung und Fällen mit Alkohol zu einer Verbindung von der Formel: $C_{12}H_{16}Pb_3O_{11}$ gelangt sei. Ein Theil Galactose, in einem Theil absoluten

[1]) Schwache Rechtsdrehung.

Alkohol gelöst giebt nach Arthur Meyer (Ber. 17, 685) mit einem Theil Bleiessig einen schweren — von ihm nicht näher untersuchten — weissen Niederschlag. Beythien und Tollens (Zeitschr. d. V. f. Rübenz.-Ind. 1889, 748 und 906) erhielten aus 3 g Raffinose, gelöst in 10 ccm Wasser, versetzt mit 10 ccm Bleiessig (spec. Gew. 1,232) und gefällt mit Alkohol ein Bleiraffinosat, von dem sie angeben, es sei zusammengesetzt nach der Formel: $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 3\,PbO$. In allen von mir dargestellten und untersuchten Bleisaccharaten fand sich als constituirender Bestandtheil der Verbindung Essigsäure; sie sind also nicht eigentliche Bleisaccharate, sondern Verbindungen von Zucker mit basisch essigsaurem Blei. Ein Raffinosat, genau nach den Angaben von Beythien und Tollens dargestellt, enthielt:

52,23 % Bleioxyd
9,98 % Essigsäureanhydrid
37,59 % Raffinose.

Ausser diesem und dem in der Tabelle 8 angeführten Raffinosat wurde durch Fällen von 10 g Raffinose, gelöst in 20 ccm Wasser, und 60 ccm Bleiessig mit Alkohol eine Verbindung dargestellt, die 32,74 % Raffinose enthielt. Hieraus geht zur Genüge hervor, dass aus Gemischen von Raffinoselösungen und Bleiessig durch Alkoholfällung Verbindungen erhalten werden, welche Bleioxyd und Raffinose in wechselndem Verhältniss und immer Essigsäure in grösserer Menge enthalten.

Schon lange ist ferner als Fällungsmittel für Zuckerlösungen der ammoniakalische Bleiessig bekannt. Peligot (Journ. f. prakt. Chem. 1838, 15, 105) giebt für die Dextroseverbindung, welche auf diese Weise entsteht, die Formel: $(C_6H_9O_6)_2\,Pb_3 + 3\,H_2O$ an, und beschreibt die Darstellung wie folgt (ibid. 1838, 13, 380): „ich habe eine Verbindung des Bleioxyds mit Stärkezucker erhalten, indem ich ammoniakalisch essigsaures Bleioxyd mit einem Ueberschuss von Zuckerlösung zusammenbrachte“ und weiter (ibid. 1838, 15, 92): „man erhält eine Verbindung dieser Körper, (Stärkezucker und Bleioxyd) wenn man in eine wässrige Zuckerauflösung eine Auflösung von ammoniakalisch essigsaurem Blei giesst“. Nach Boivin und Loiseau (Compt. rend. 1865, 454) soll sich durch Vermischen von Rohrzuckerlösungen mit ammoniakalischem Bleiessig ein Tribleisaccharat, zusammengesetzt nach der Formel $C_{12}H_{16}O_{11}Pb_3$, erhalten lassen.

In den von mir ausgeführten Versuchen verwendete ich einen ammoniakalischen Bleiessig, welcher durch Versetzen des dreifach verdünnten Bleiessigs mit dem gleichen Volum 3 %igen Ammoniaks dargestellt war. Die von vornherein schwach trübe Lösung scheidet bei längerem Stehen (ca. 3 Stunden) grössere Mengen eines basischen Bleiniederschlags aus. Concentrirtere Lösungen geben bei genügendem

Ammoniakzusatz diesen Niederschlag sofort und die hievon abfiltrirten Flüssigkeiten wirken zuckerfällend. Lösungen, die zu wenig Ammoniak enthalten, so dass sich auch bei längerem Stehen kein Niederschlag bildet, besitzen keine zuckerfällende Wirkung.

20 g Rohrzucker, gelöst in 20 ccm Wasser, wurden mit 750 ccm des frisch bereiteten und filtrirten ammoniakalischen Bleiessigs gefällt, die Flüssigkeit abgesaugt und der Niederschlag mit 30, 50, 70 und 100%igem Alkohol gewaschen, stark abgepresst und schliesslich in der Luftleere über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbindung enthielt:

65,70 % Bleioxyd
29,98 % Rohrzucker
2.65 % Essigsäureanhydrid

und war frei von Ammoniak. Um dem Einwande zu begegnen, dass durch das Auswaschen mit Alkohol der Niederschlag eine Zersetzung erlitten haben konnte, wurde in einem zweiten Versuch der Niederschlag von der Mutterlauge durch Absaugen und Trockenpressen bei einem Druck von 300 Atmosphären zwischen mehrfach erneuerten Schichten von Filtrirpapier befreit; die schliesslich über Schwefelsäure getrocknete Verbindung enthielt:

65,23 % Bleioxyd
30,37 % Rohrzucker
2,85 % Essigsäureanhydrid

und ebenfalls keine Spur Ammoniak. Beide Verbindungen enthielten weiter fast gleichviel Essigsäure; diese kann also nicht auf einen Gehalt an eingeschlossener Mutterlauge zurückgeführt werden, sondern sie ist als constituirender Bestandtheil der Verbindung zu betrachten.

Diese, sowie auch die später zu beschreibenden, aus wässrigen Lösungen — nicht durch Alkoholfällung erhaltene Zuckerbleiverbindungen wurden nach den bereits früher beschriebenen Methoden untersucht. Doch gilt für die Bestimmung der Essigsäure Folgendes: bei der Untersuchung der in Wasser löslichen Bleisaccharate, welche durch Alkohol gefällt waren, wurden die wässrigen Lösungen mit Phosphorsäure versetzt und ein aliquoter Theil des Filtrats destillirt. Eine Aufschlämmung der in Rede stehenden, schwer löslichen Bleisaccharate, versetzt mit Phosphorsäure, lässt sich wegen des eintretenden heftigen Stossens nicht destilliren; es muss also eine Lösung bereitet werden, welche die ganze Menge der Essigsäure enthält. Während aber die löslichen Bleisaccharate durch Phosphorsäure rasch zerlegt werden, geht die Umsetzung der in Wasser aufgeschlämmten schwer löslichen Bleiverbindungen mit Phosphorsäure nur langsam vor sich; sie ist aber, wie Vorversuche gezeigt haben, sicher nach 6 Stunden beendet. Man muss also, zur Erreichung des Zwecks die angegebene Dauer der Einwirkung einhalten.

Setzt man zu Bleiessig anstatt Ammoniak eine andere starke Base, so erhält man ebenfalls Bleiessige, die Zucker aus wässrigen Lösungen fällen. Trägt man in den auf ungefähr 70 ° C. erwärmten Bleiessig unter stetem Umrühren so viel Baryt-, Strontian- oder Kalkhydrat ein, als dem vorhandenen, in Lösung befindlichen neutralen essigsauren Bleioxyd äquivalent ist, so entsteht ein starker Niederschlag von Bleioxyd (je 1000 g des von mir verwendeten Bleiessigs — Zusammensetzung desselben siehe pag. 8 — erforderten 208 g krystallisirtes Baryumhydroxyd, 175 krystallisirtes Strontiumhydroxyd oder 50 g Kalkhydrat); die abgesaugten Flüssigkeiten sind kräftig wirkende Fällungsmittel für die wässrigen Lösungen aller besprochenen Zuckerarten. Magnesia usta oder frisch gefälltes Magnesiahydroxyd geben, in der gleichen Weise angewendet, nur sehr wenig oder gar nicht wirksame Magnesia-Bleiessige. Wird hingegen eine Lösung, die 20 g krystallisirte essigsaure Magnesia in 100 ccm enthält, mit Bleioxyd (1 Theil Bleiglätte auf 1 Theil Magnesiasalz) 1—2 Stunden digerirt, so wird ein grosser Theil des Bleioxyds gelöst; die von dem breiigen Gemisch abgesaugte Lösung stellt einen noch viel kräftiger wirkenden Bleiessig dar, als es die unter Anwendung von Baryt-, Strontian- oder Kalkhydrat bereiteten sind.

(Eine sehr ähnliche, in der Wärme erhaltene Lösung von Bleioxyd in essigsaurer Magnesia hat Kubel zur Darstellung von Bleiweiss beschrieben; D. R.-P. 36 764. Wagners Jahresb. XXXII. 349. Nach ihm soll die essigsaure Magnesia Bleioxyd in Bleihydroxyd verwandeln und sodann lösen.

Statt der angegebenen Lösung von krystallisirter essigsaurer Magnesia kann man auch eine klar filtrirte Lösung, bereitet aus 75 g Magnesia usta und 185 g Essigsäureanhydrid, aufgefüllt zu 1 Liter, verwenden, die man mit 300 g Bleiglätte bei gewöhnlicher Temperatur digerirt. Doch ist es nöthig, da die gebrannte Magnesia immer kohlensaure Magnesia enthält, die Lösung vor der Filtration und dem Bleiglättezusatz noch mit soviel gebrannter Magnesia zu versetzen, dass sie schwach alkalisch reagirt.

Die Zusammensetzung[1]) des „Baryt-, Strontian-, Kalk- und Magnesiableiessigs“, sowie die des zu ihrer Darstellung benützten, gewöhnlichen Bleiessigs, ermittelt in der früheren angegebenen Weise, war folgende:

Gewöhnlicher Bleiessig.

in 100 ccm: 9,09 g Essigsäureanhydrid
28,14 g Gesammtbleioxyd
8,16 g basisches Bleioxyd (titrimetrisch).

[1]) Baryt und Strontian, als schwefelsaure, Kalk als Aetzkalk, Magnesia als pyrophosphorsaure Verbindung gewogen.

Baryt-Bleiessig.

in 100 ccm: 8,02 g Essigsäureanhydrid
11,59 g Baryumoxyd
1,42 g Gesammtbleioxyd
0,83 g basisches Bleioxyd (titrimetrisch).

Strontian-Bleiessig.

in 100 ccm: 7,79 g Essigsäureanhydrid
7,45 g Strontiumoxyd
2,14 g Gesammtbleioxyd
0,98 g basisches Bleioxyd (titrimetrisch).

Kalk-Bleiessig.

in 100 ccm: 8,38 g Essigsäureanhydrid
4,51 g Calciumoxyd
1,43 g Gesammtbleioxyd
1,05 g basisches Bleioxyd (titrimetrisch).

Die im Barytbleiessig gefundene Menge Baryumoxyd = 11,59 g, verlangt zur Bildung des neutralen essigsauren Salzes 7,73 g Essigsäureanhydrid, d. i. um 0,29 g weniger als gefunden wurde. Dieser Rest kann nur an Bleioxyd gebunden sein, = 0,63 g Bleioxyd. Dieses, um die titrimetrisch gefundene Menge des basischen Bleioxyds vermehrt, = 1,46 g Bleioxyd, muss mit dem gefundenen Gammtbleioxyd, = 1,42 g übereinstimmen, was auch wirklich der Fall ist. Das Gleiche gilt für den Strontian- und Kalk-Bleiessig. Hiernach kann man sich die genannten Bleiessige, wie folgt, zusammengesetzt denken.

in 100 ccm	gew. Bleiessig	BaO-	SrO-	CaO-Bleiessig
essigs. BaO, SrO und CaO	—	19,32 g	14,79 g	12,72 g
neutr. essigs. Bleioxyd	19,87 g	0,92 g	1,43 g	0,55 g
bas. Bleioxyd	8,16 g	0,83 g	0,98 g	1,05 g

Der Magnesia-Bleiessig enthielt in 100 ccm:

9,79 g Essigsäureanhydrid
3,96 g Magnesiumoxyd
9,16 g Gesammtbleioxyd
9,81 g basisches Bleioxyd (titrimetrisch)

Die Rechnung, wie bei Baryt-Bleiessig durchgeführt, ergiebt hier ein Minus an Essigsäure, bedingt durch zu grosse Alkalität der verwendeten Lösung von essigsaurer Magnesia; dementsprechend ist auch die titrimetrisch gefundene Menge Bleioxyd zu hoch. Ohne Berücksichtigung dieses Umstandes würde sich die Zusammensetzung berechnen, wie folgt:

in 100 ccm: essigs. Magnesia: 13,62 g
bas. Bleioxyd: 9,16 g

Ebenso wie man sich vorstellen kann, der gewöhnliche Bleiessig sei eine Lösung von Bleioxyd in neutralem essigsauren Bleioxyd, kann

man die vorgenannten Bleiessige als Lösungen von essigsaurem Baryt, Strontian, Kalk oder essigsaurer Magnesia auffassen, in denen Bleioxyd gelöst ist. Die zuckerfällende Kraft dieser Bleiessige ist ihrem Gehalt an basischem Bleioxyd proportional. Letzterer ist um so höher, je schwächer die an Essigsäure gebundene Base ist, also am geringsten bei Baryt-, am grössten bei Magnesia-Bleiessig.

Ebenso wie man durch Zersetzung des im gewöhnlichen Bleiessig enthaltenen neutralen essigsauren Bleioxyds durch Hinzufügen der äquivalenten Menge der Hydrate der alkalischen Erden sich Lösungen vom Bleioxyd in den betreffenden essigsauren Salzen darzustellen vermag, kann man solche auch durch Digeriren von Bleioxyd mit Lösungen von essigsaurem Baryt, Strontian und Kalk in der Wärme bereiten. Lösungen, welche einen höheren Gehalt an essigsauren Salzen, als angegeben, enthalten, geben, mit Bleioxyd digerirt, keine bleireicheren und demgemäss auch keine besser zuckerfällenden Flüssigkeiten. (Ausgenommen hiervon ist der essigsaure Baryt, der überhaupt nur in concentrirten Lösungen zuckerfällende Bleiessige liefert, in verdünnten aber nicht). Anders verhält es sich in dieser Beziehung mit Magnesia. Je concentrirter die Lösung der essigsauren Magnesia ist, desto mehr löst sie Bleioxyd: 100 ccm einer Lösung, welche 30 g essigsaure Magnesia in 100 ccm enthielt, mit 30 g Bleioxyd längere Zeit geschüttelt, ergaben einen Magnesia-Bleiessig, der in 100 ccm 17,16 g Bleioxyd enthielt. Noch grösser als die des Bleioxyds ist die Löslichkeit von Bleihydroxyd in essigsaurer Magnesia; 100 ccm einer 30 g essigsaure Magnesia enthaltenden Lösung, mit 40 g feuchtem Bleihydroxyd digerirt, lösten dieses fast völlig auf und 100 ccm der filtrirten Flüssigkeit enthielten 37,82 g gelöstes Bleioxyd. Die beiden zuletzt genannten Flüssigkeiten insbesondere, ebenso auch Baryt-, Strontian- und Kalk-Bleiessig, lassen schon nach wenigen Stunden Niederschläge ausfallen, und verlieren hierdurch an zuckerfällender Kraft. In der Wärme lösen sich diese Niederschläge jedoch leicht auf, so dass man, da die Lösungen einige Stunden klar bleiben, auch sehr bleireiche Flüssigkeiten zu Zuckerfällungen verwenden kann. Wässrige Lösungen von essigsaurem Zink lösen grosse Mengen Bleioxyd auf. Ein solcher Zink-Bleiessig fällt aber Zucker nicht, verhält sich also wie der gewöhnliche Bleiessig. Essigsaures Natron löst Bleioxyd weder in der Kälte noch in der Wärme.

Mit den 4 früher genannten, zuckerfällenden Bleiessigen, deren Zusammensetzung oben angegeben ist, wurden wässrige Rohrzuckerlösungen gefällt und zwar so, dass sich das Fällungsmittel im geringen Ueberschuss befand. Die Niederschläge, nach dem Absaugen der Flüssigkeit

mit Alkohol von steigender Concentration gewaschen und in der Luftleere über Schwefelsäure getrocknet, hatten folgende Zusammensetzung:

Bleisaccharat gefällt mittels		% PbO	% Zucker	% Essigs. anh.
Baryt-	Bleiessig	67,64	26,88	4,69
Strontian-	Bleiessig	69,19	25,27	4,64
Kalk-	Bleiessig	66,85	28,08	4,31
Magnesia-	Bleiessig	67,20	28,77	3,32

In keiner dieser Verbindungen lässt sich, wenn besonders mit 30 %igem Alkohol gut ausgewaschen wird, Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia nachweisen; alle bestehen aus Bleioxyd, Zucker und Essigsäure, so dass auch sie lediglich als Verbindungen von Zucker mit überbasisch essigsaurem Bleioxyd anzusehen sind. Alle Verbindungen sind in Wasser schwer löslich.

Von den genannten 4 Bleiessigen ist der Magnesia-Bleiessig, da er am stärksten zuckerfällend wirkt, praktisch der wichtigste; deshalb wurden nur mit ihm Versuche über die quantitative Fällbarkeit der Zucker angestellt. Die Versuchsanordnung war hiebei folgende: je 5 ccm der wässrigen Zuckerlösungen — 20 g in 100 ccm — wurden mit steigenden Mengen des Fällungsmittels versetzt, die Niederschläge mittels der Hugershoff'schen Centrifuge „Rapid" abgeschleudert und die von dem Niederschlag abgegossene klare Flüssigkeit durch tropfenweisen Zusatz von Magnesiableiessig geprüft, ob vollständige Fällung erreicht war. Da, wo dies der Fall war, wurde der Niederschlag durch wiederholtes Aufrühren mit absolutem Alkohol [1]) und Centrifugiren gewaschen, schliesslich in Essigsäure gelöst, auf 50 ccm aufgefüllt, und im 4 dm-Rohre polarisirt.

Je 5 ccm enthaltend 1 g:	benöthigten zur Fällung ccm Magnesia-Bleiessig	v. 100 Th. Zucker w. ausgefällt
Rohrzucker	25	74,4
Dextrose	30	88,2
Lävulose	35	78,7
Milchzucker	25	90,7
Maltose	20	90,9
Galactose	45	94,2
Raffinose	40	99,5

Durch Magnesia-Bleiessig von der angegebenen Zusammensetzung lassen sich also aus wässrigen Zuckerlösungen je nach der Natur des Zuckers 75 (Rohrzucker) bis nahe an 100 % Zucker (Raffinose) ausfällen. Die verschiedene quantitative Fällbarkeit der Zuckerarten und der ungleiche Verbrauch an dem Fällungsmittel sind darin begründet,

[1]) Die abgegossenen Flüssigkeiten liessen sich mit absolutem Alkohol ohne Niederschlagsbildung mischen; absoluter Alkohol ist also ein geeignetes Waschmittel.

dass die gebildeten Niederschläge, sowohl im Ueberschuss der Zuckerlösung, als auch in dem des Fällungsmittels mehr oder weniger leicht löslich sind.

Von den hier mitgetheilten Thatsachen kann zur Isolirung und Identificirung der Zuckerarten mit Vortheil Gebrauch gemacht werden. Man kann z. B. bei der Untersuchung thierischer und pflanzlicher Säfte Alles ausfällen, was durch Bleiessig fällbar ist, also in der Regel die Hauptmenge aller organischer Substanzen und einen Theil der Salze; aus der dann entbleiten und mit Magnesia neutralisirten Flüssigkeit fällt man den Zucker mit Magnesia-Bleiessig, zerlegt das Saccharat mit Schwefelwasserstoff und entfernt die Essigsäure nach dem von Soxhlet (Chem. Ztg. 1894, 721) angegebenen Verfahren durch Destillation in der Luftleere etc.

Ich bin mit Untersuchungen dieser Art beschäftigt und behalte mir die Mittheilung der Ergebnisse vor.

Ein Vergleich der Bleisaccharate, welche aus mit Bleiessig versetzten Zuckerlösungen durch Alkohol ausgefällt werden, mit jenen, die sich aus wässrigen Zuckerlösungen durch ammoniakalischen oder einen der von mir angegebenen Bleiessige ausscheiden, lässt folgende Unterschiede erkennen: erstere enthalten 13,64—16,53 % Essigsäureanhydrid und sind im Wasser leicht löslich, die letzteren enthalten nur 3,32—4,69 % an dieser Säure und lösen sich schwer in Wasser. Die Löslichkeit der Verbindungen von Zucker mit basisch essigsaurem Blei in Wasser hängt ab von dem Verhältniss, in welchem (basisches) Bleioxyd zu neutralem essigsaurem Bleioxyd vorhanden ist; da ein grösserer Gehalt an neutralem essigsaurem Bleioxyd die Löslichkeit der Verbindung in Wasser bedingt, so kann es auch beim Versetzen einer Zuckerlösung mit gewöhnlichem Bleiessig, der viel Bleizucker gelöst enthält, zu einer Niederschlagsbildung nicht kommen; ist hingegen Bleioxyd in der Lösung eines andern essigsauren Salzes gelöst, welches die in Wasser schwer löslichen Bleisaccharate nicht zu lösen vermag, wie z. B. essigsaure Magnesia, so scheiden sich unlösliche Bleisaccharate aus. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch folgende Versuche erwiesen: je 3 g einer mit Magnesia-Bleiessig erhaltenen Rohr- und Milchzucker-Bleiverbindung wurden mit verdünnter Essigsäure — um die richtige Drehung zu erhalten — mit Wasser, mit Bleiessig, mit Lösungen: je 100 ccm enthaltend 20 g Bleizucker, 12,5 g essigsaures Zink, 13,5 essigsauren Baryt, 8,7 g essigsaure Magnesia (äquivalente Mengen) zu 50 ccm aufgefüllt und eine halbe Stunde lang digerirt; je 25 ccm des Filtrats mit 2,5 ccm 50 %iger Essigsäure angesäuert (um den Zuckergehalt so weit als möglich richtig bestimmen zu können) wurden im 4 dm-Rohr polarisirt. Setzt man die in die essigsaure Lösung übergegangene

Zuckermenge = 100 (vollständige Lösung), so sind durch die andern Flüssigkeiten gelöst worden:

	Rohrzucker	Milchzucker
Neutrales essigsaures Bleioxyd	100	100
Bleiessig	100	98,3
essigsaures Zink	100	100
Wasser	35,3	19,5
essigsaure Magnesia	27,0	7,7
essigsaurer Baryt	17,6	5,0

Essigsaure Salze, welche die Bildung eines unlöslichen Bleisaccharates verhindern, lösen die schwerlöslichen Zucker-Bleiverbindungen leicht; essigsaure Salze, welche in meinen Bleiessigen das Lösungsmittel für Bleioxyd darstellen, lösen die in Wasser schwer löslichen Bleisaccharate noch weniger als Wasser.

Ein ähnlicher Vorgang, der auf der Löslichkeit schwer löslicher Bleisaccharate in neutralem essigsauren Blei beruht, scheint sich abzuspielen, wenn Bleiessig zu Zuckerlösungen hinzugesetzt wird, die gewisse Salze enthalten, nämlich solche Salze, deren Säuren mit Blei schwer lösliche Verbindungen eingehen. Man erhält in solchen Fällen mehr oder minder starke Fällungen von Zucker und demgemäss bei der Ausführung von Zuckerbestimmungen, Zuckerverluste. Voraussichtlich werden hier die Zuckerverluste um so grösser sein, ein je grösserer Antheil von Bleizucker zersetzt wird. In dieses Gebiet fällt das eingangs unter Punkt V. Gesagte, sowie das zu diesem Gegenstande aus der Literatur Angegebene. Wie aber aus dem dort Angeführten ersichtlich, sind unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete noch ziemlich lückenhaft. Die einzige ausführliche Arbeit — die von Claassen — bezieht sich nur auf Rohrzucker und nur auf alkoholische Lösungen dieses Zuckers. Die folgenden von mir ausgeführten Untersuchungen umfassen alle Zuckerarten, welche von praktischem Interesse sind, und erstrecken sich auf alle diejenigen Salze, die am häufigsten als Beimengungen in zuckerhaltigen Flüssigkeiten auftreten.

Wässrige Zuckerlösungen — je 10 g in 100 ccm — deren Drehungsvermögen bestimmt war, wurden mit verschiedenen Mengen gelöster Salze und mit so viel Bleiessig — nebst einem kleinen Ueberschuss — versetzt, als zur Zerlegung der Salze nothwendig war. Von der zu 100 ccm aufgefüllten und filtrirten Flüssigkeit wurden 25 ccm mit 2,5 ccm 50 %iger Essigsäure versetzt und polarisirt. Der Fehler, bedingt durch das Vernachlässigen des Niederschlagsvolumens, sowie der allerdings hier verschwindend kleine Fehler, der durch die geringe Menge von überschüssigem Bleiessig und freier Essigsäure entsteht (siehe Tab. 1—7) wurden nicht berücksichtigt. Die Menge des zugesetzten Salzes betrug 0,5 und 0,2 g Chlorkali zu 100 ccm Zuckerlösung enthaltend 10 g Zucker, oder

Tabelle IX.

	g Salz in 100 ccm	Saccharimetergrade	g Zucker aus Polarisation
	Rohrzucker.		
1	—	70,5	10,08
2	0,5 KCl	69,8	9,98
3	2,0 „	70,4	10,07
4	0,6 K_2SO_4	69,4	9,93
5	2,3 „	69,7	9,96
6	0,6 K_2HPO_4	70,65	10,10
7	2,3 „	70,85	10,14
8	2,6 citr. K	70,8	10,13
9	3,8 weins. KNa	71,1	10,17
	Dextrose.		
1	—	63,0	11,36
2	0,5 KCl	61,7	11,13
3	2,0 „	59,9	10,80
4	0,6 K_2SO_4	62,2	11,22
5	2,3 „	61,0	11,00
6	0,6 K_2HPO_4	62,8	11,33
7	2,3 „	63,3	11,41
8	2,6 citr. K.	61,3	11 05
9	3,8 weins. KNa	63,0	11,36

	g Salz in 100 ccm	Saccharimetergrade	g Zucker aus Polarisation
	Lävulose.		
1	—	— 95,6	9,52
2	0,5 KCl	— 93,6	9,31
3	2,0 „	— 89,6	8,92
4	0,6 K_2SO_4	— 93,9	9,35
5	2,3 „	— 89,6	8,92
6	0,6 K_2HPO_4	— 93,6	9,31
7	2,3 „	— 95,5	9,50
8	2,6 citr. K	— 91,8	9,14
9	3,8 weins. KNa	— 94,0	9,36
	Milchzucker.		
1	—	51,9	9,39
2	0,5 KCl	50,8	9,19
3	2,0 „	48,8	8,83
4	0,6 K_2SO_4	50,9	9,20
5	2,3 „	48,8	8,83
6	0,6 K_2HPO_4	51,9	9,39
7	2,3 „	52,5	9,50
8	2,6 citr. K	50,2	9,08
9	3,8 weins. KNa	51,5	9,31
	Raffinose.		
1	—	52,4 [1])	9,55
2	0,5 KCl	50,0	9,13
3	2,0 „	46,2	8,42
4	0,6 K_2SO_4	51,2	9,33
5	2,3 „	47,6	8,69
6	0,6 K_2HPO_4	52,1	9,30
7	2,3 „	52,6	9,60
8	2,6 citr. K	49,95	9,10
9	3,8 weins. KNa	52,0	9,49

	g Salz in 100 ccm	Saccharimetergrade	g Zucker aus Polarisation
	Maltose.		
1	—	72,1 [1])	9,92
2	0,5 KCl	70,8	9,73
3	2,0 „	70,1	9,63
4	0,6 K_2SO_4	71,0	9,75
5	2,3 „	69,6	9,57
6	0,6 K_2HPO_4	71,7	9,85
7	2,3 „	72,0	9,90
8	2,6 citr. K	69,6	9,57
9	3,8 weins. KNa	70,8	9,73
	Galactose.		
1	—	83,4	9,85
2	0,5 KCl	81,7	9,65
3	2,0 „	78,5	9,27
4	0,6 K_2SO_4	80,4	9,49
5	2,3 „	77,9	9,20
6	0,6 K_2HPO_4	82,9	9,79
7	2,3 „	83,8	9,90
8	2,6 citr. K	79,8	9,42
9	3,8 weins. KNa	82,5	9,74

[1]) 2 dm-Rohr.

die äquivalenten Mengen von phosphor-, schwefel-, wein- und citronensaurem Kali. In der vorstehenden Tabelle beziehen sich die Saccharimetergrade auf Ablesungen im 4 dm- bei Maltose und Raffinose im 2dm-Rohr; die „g Zucker“ sind aus der um $^1/_{10}$ vermehrten Polarisationsanzeige berechnet (Correctur für 10 % Essigsäurezusatz).

(S. nebenstehende Tabelle Seite 24.)

Setzt man die für die angesäuerte salzfreie Lösung gefundene Polarisation = 100, so ergeben sich für die salzhaltigen Lösungen entsprechende Werthe, die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt sind.

Tabelle X.

	Chlorkalium		Schwefels. Kali		Phosphors. Kali		Citronens. Kali	Weins. Kali-Natron
	0,5 g	2,0 g	0,6 g	2,3 g	0,6 g	2,3 g	2,62 g	3,8 g
Rohrzucker . . .	99,0	99,0	98,43	98,86	100,21	100,49	100,42	100,85
Dextrose	97,93	95,08	98,73	96,82	99,68	100,47	97,30	100,00
Lävulose . . .	97,70	93,72	98,22	93,72	99,70	99,87	96,02	99,37
Milchzucker . .	97,88	94,02	98,07	94,02	100,00	101,15	96,72	99,21
Maltose	98,19	97,21	98,47	96,53	99,44	99,86	96,53	98,19
Galactose . . .	97,96	94,12	96,40	93,40	99,40	100,45	95,68	98,92
Raffinose . . .	95,42	88,16	97,10	90,83	99,42	100,38	95,32	99,23

Das beträchtliche Volumen der entstandenen Niederschläge bedingt in allen Fällen eine schwer controlirbare Concentrationsänderung, welche so wirkt, dass der Zuckergehalt zu hoch und die Zuckerverluste zu niedrig gefunden werden. In manchen Fällen tritt geradeauf Compensation ein, in andern Fällen überwiegt das Mehr, hervorgebracht durch die Concentrationssteigerung, so dass z. B. in Lösungen, aus welchen die schwach wirkenden Phosphate ausgefällt wurden, trotz der eingetretenen Zuckerverluste mehr Zucker gefunden wird als in der entsprechenden salzfreien Lösung.

Die Zuckerverluste sind im allgemeinen am grössten, wenn in der mit Bleiessig gefällten Zuckerlösung schwefelsaure Salze gelöst sind; fast gleich — bei einigen Zuckerarten, wie Dextrose und Raffinose, sogar stärker — wirken Chloride. An diese reihen sich citronen-, dann wein- und schliesslich phosphorsaure Salze. Die verschiedenen Zuckerarten verhalten sich verschieden; doch lässt sich eine strenge Gesetzmässigkeit aus den mitgetheilten Zahlen nicht ableiten. Im allgemeinen sind die Zuckerverluste bei Rohrzucker am geringsten, bei Raffinose am grössten. Claassen giebt in seiner eingangs angeführten Arbeit (Zeitscht. d. V. f. Rübenz.-Ind. 1890. 385.) eine Erklärung über das Verhalten bei der Fällung salzhaltiger Zuckerlösungen mit Bleiessig. Sein Gedankengang

ist etwa folgender: Bleiessig ist eine Lösung von Bleioxyd in neutralem essigsauren Bleioxyd. Bleioxyd setzt sich mit Chlorkalium in der Weise um, dass schwer lösliches Chlorblei und freies Aetzkali entsteht. Wurde nicht alles Blei in Chlorid verwandelt, so ist die Flüssigkeit noch immer Bleiessig, aber ein Bleiessig, der, weil er freies Alkali enthält, dem zuckerfällenden ammoniakalischen Bleiessig zu vergleichen ist. Wenn diese Erklärung richtig ist, so muss ein Bleiessig, der mit einer, dem gelösten Bleioxyd äquivalenten Menge Chlorkalium versetzt ist, seine ursprüngliche Basicität beibehalten, auch dann, wenn ihm so viel Chlorid zugesetzt wird, dass auch das neutrale essigsaure Blei in Chlorid verwandelt wird, entsprechend der von Claassen aufgestellten Umsetzungsformel (siehe pag. 7.). Nach dieser müsste in der Lösung sich befinden: essigsaures Alkali und eine dem gelösten basischen Bleioxyd äquivalente Menge Aetzkali. Dies ist aber nicht der Fall.

10 ccm des gewöhnlichen Bleiessigs — enthaltend 0,816 g basisches Bleioxyd und 2,81 g Gesammtbleioxyd — wurden mit einem geringen Ueberschuss von Chlorkalium versetzt; die nach $^1/_2$ stündigem Stehen von dem entstandenen Niederschlag abgesogene Flüssigkeit röthete Lakmustinktur und Papier schwach und liess Phenolphtaleïn unverändert; sie enthielt also kein freies Alkali. Der Niederschlag wurde mit 75 ccm Halb-Normalschwefelsäure unter häufigem Umschütteln 12 Stunden lang digerirt, zu 100 ccm aufgefüllt und 25 ccm des Filtrats mit Viertel-Normalnatronlauge titrirt. Darnach berechnet sich für den Niederschlag eine Basicität, welche 0,914 g Bleioxyd entspricht, während die Basicität von 10 ccm Bleiessig, durch dessen Gehalt an 0,816 g Bleioxyd bedingt war. Der gleiche Versuch mit schwefelsaurem Kali ausgeführt, ergab ein Filtrat, welches auf Lakmus schwach alkalisch reagirte, aber Phenolphtaleïn unverändert liess. Die Basicität des Niederschlags entsprach 0,635 g Bleioxyd, während 10 ccm Bleiessig 0,816 g basisches Bleioxyd enthielten.

Hieraus ergiebt sich: das im Bleiessig enthaltene basische Bleioxyd setzt sich mit Chlor oder schwefelsaurem Alkali nicht um. Im Filtrat findet sich nicht eine dem basischen Blei äquivalente Menge von Aetzkali, denn die vom Chlorblei abfiltrirte Lösung reagirt schwach sauer, die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte zwar schwach alkalisch, aber die Alkalescenz ist hier durch einen anderen Umstand bedingt. Hingegen findet sich dasjenige, was die Basicität des Bleiessigs ausmacht, mehr oder minder vollständig als basische Substanz im Niederschlage. Dies kann aber nichts anderes als Bleioxyd, oder richtiger ein überbasisch, essigsaures Bleisalz sein, welches sich deshalb als unlöslicher Körper abgeschieden hat, weil sich in der Lösung nicht mehr Bleioxyd lösendes neutrales essigsaures Bleioxyd, sondern essigsaures Kali befand, welches

Bleioxyd nicht zu lösen vermag. Die Basicität in dem durch Chlorkalium und Bleiessig Ausgeschiedenen ist wohl zum Theil auf Versuchsfehler, zum Theil darauf zurückzuführen, dass das Volumen des Niederschlags nicht berücksichtigt wurde. Der mit schwefelsaurem Kali erhaltene Niederschlag enthielt nicht sämmtliches basisches Bleioxyd; wie schon die schwach alkalische Reaction des Filtrats gegen Lakmus und das Nichtreagiren auf Phenolphtaleïn andeutete, befand sich neben schwefelsaurem Kali noch basisches oder besser gesagt alkalisch reagirendes, basisch essigsaures Bleioxyd in Lösung, trotz der Anwesenheit von überschüssigem schwefelsaurem Kali. Dies geht auch daraus hervor, dass sich auf Zusatz von Essigsäure ein deutlicher Niederschlag von schwefelsaurem Blei abschied. Die Alkalescenz ist hier also nicht durch freies Alkali, sondern durch basisch essigsaures Blei bedingt. (Das Filtrat von Bleizuckerlösung, die mit überschüssigem schwefelsauren Kali versetzt wurde, giebt, weil bleifrei, weder nach dem Ansäuern mit Essigsäure noch auch mit Schwefelsäure einen Niederschlag.) Auch das Verhalten der von dem Bleiniederschlage abfiltrirten Flüssigkeiten gegen Phenolphtaleïn ergiebt mit Sicherheit die Abwesenheit von freiem Alkali. Bleiessig röthet Phenolphtaleïn nicht; auch dann nicht, wenn ihm weniger Alkali zugesetzt wurde, als zur Zersetzung des neutralen essigsauren Bleioxyds erforderlich ist, ebenso erfolgt, wenn man zu Bleizuckerlösungen Aetzkali hinzufügt, erst dann Röthung, wenn alles Bleisalz zersetzt und neben Bleihydroxyd freies Aetzalkali vorhanden ist.

Wenn auch hier zur Verdeutlichung der Vorgänge an der Vorstellung festgehalten wurde, dass Bleiessig eine Auflösung von Bleioxyd in Bleizuckerlösung sei, so ist dies doch, im Grunde genommen, unrichtig. Man hat es mit einem basisch essigsauren Bleisalz zu thun, das sich bis zu einem gewissen Grade wie Bleioxyd verhält, nicht aber in allen Stücken diesem gleichkommt, denn Bleioxyd — und Bleihydroxyd setzen sich mit Chlor und schwefelsauren Alkalien wohl in der Weise um, dass freies Aetzalkali auftritt; dem basisch essigsauren Blei kommt diese Eigenschaft aber nicht zu.

Eine richtige Erklärung für den Vorgang wird nicht in den von Claassen angenommenen und in Wirklichkeit auch nicht vor sich gehenden Umsetzungen zu suchen sein, sondern vielmehr in folgendem: basisch essigsaures Bleioxyd bildet mit Zuckern aller Art schwer lösliche Saccharate; in Bleizuckerlösungen sind diese löslich. Bleiessig als eine Lösung von basisch essigsaurem Blei in Bleizucker — fällt aus diesem Grunde Zuckerlösungen nicht, wohl aber dann, wenn das Lösungsmittel für die schwer löslichen Saccharate entfernt oder in seiner Menge verringert wird. Dies tritt ein, wenn sich in der Zuckerlösung Salze befinden, die sich mit dem neutralen essigsauren Blei zu unlöslichem Blei-

salz und essigsaurem Alkali etc. umsetzen. In Uebereinstimmung hiermit steht auch das pag. 21 berührte Verhalten eines an Bleioxyd ungewöhnlich angereicherten Bleiessigs zu Raffinose — einer Zuckerart, von der gezeigt wurde, dass sie am leichtesten durch basisch essigsaures Blei gefällt wird. Bleiessig dieser Art fällt Raffinose direkt, weil er im Verhältniss zu seinem Gehalt an basischem Bleioxyd wenig Bleizucker enthält.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

1. Bleiessig zersetzt Zuckerlösungen vermöge seiner basischen Eigenschaften. 20 %ige Zuckerlösungen mit 1 Vol. Bleiessig vermischt, zeigen nach 24stündigem Stehen folgende Farbenveränderungen; Maltose: rosa, Galactose: orange, Lävulose: gelb, Dextrose: hellgelb, Milchzucker: gelblich — und eine mehr oder minder starke Polarisationsabnahme; am wenigsten Maltose, am meisten Galactose (53 %).

Rohrzucker und Raffinoselösungen werden nicht zersetzt; sie bleiben farblos und zeigen nach schwachem Ansäuern dasselbe Drehungsvermögen, wie frisch bereitete Gemische.

2. Raffinose wird aus wässrigen Lösungen durch Bleiessig, welcher über das gewöhnliche Maass an Bleioxyd angereichert ist, gefällt.

3. Da die Wirkung eines Bleiessigs von seiner Basicität, d. h. von seinem Gehalt an in neutralem essigsauren Blei gelösten Bleioxyd bedingt ist, so ist es wünschenswerth, seinen Wirkungswerth festzustellen; die Basicität lässt sich bestimmen durch: dreistündige Einwirkung überschüssig zugesetzter, titrirter Schwefelsäure, Zurücktitriren des Filtrats mit Natronlauge und Lakmustinktur.

4. Bleiessigzusatz ändert das Drehungsvermögen wässriger Zuckerlösungen. Steigende Bleiessigmengen bewirken bei

a) Rohrzuckerlösungen anfänglich eine geringe Verminderung, dann eine Vermehrung und schliesslich wieder eine Verringerung —
b) bei Dextroselösungen anfänglich eine geringe Verminderung, dann eine Erhöhung —
c) bei Maltoselösungen eine mässige, bei Raffinose-, Milchzucker-, Galactose- und Lävuloselösungen eine starke, dem Zusatz proportionale Verminderung des Drehungsvermögens.

5. Mit Essigsäure schwach angesäuerter Bleiessig, (= Bleizuckerlösung mit etwas freier Essigsäure) ruft in Zuckerlösungen eine geringe Aenderung des Drehungsvermögens hervor. Zusatz steigender Mengen bewirkt bei:

a) Rohrzucker und Dextrose eine geringe, constante Zunahme;
b) Lävulose anfänglich eine geringe Abnahme, dann eine dem Zusatz proportionale Steigerung;

c) Milchzucker, Maltose, Galactose, Raffinose eine geringe dem Zusatz meist proportionale Verminderung des Drehungsvermögens.

6. Mit Essigsäure schwach angesäuerter Bleiessig oder Bleizuckerlösung, welche freie Essigsäure enthält, trübt Milchzucker- und Galactoselösungen; doch ist mit dieser Niederschlagsbildung eine wahrnehmbare Polarisationsabnahme nicht verbunden.

7. Die durch Bleiessig hervorgerufene Aenderung des Drehungsvermögens von Zuckerlösungen ist auf die Bildung löslicher Bleisaccharate zurückzuführen, welche ein anderes Drehungsvermögen besitzen als die Zucker selbst.

Aus mit Bleiessig versetzten Zuckerlösungen werden durch viel Alkohol Bleisaccharate niedergeschlagen, welche 66,5—73,56 % Bleioxyd, 10,91—16,70 % Zucker und 13,64—16,53 % Essigsäureanhydrid enthalten.

Wässrige Lösungen der Bleisaccharate verhalten sich hinsichtlich ihres Drehungsvermögens im allgemeinen wie mit Bleiessig versetzte Zuckerlösungen. Die Verbindung des Rohrzuckers dreht stärker in der basischen, als in der sauren Lösung; die Verbindungen der Maltose, Dextrose, Galactose, des Milchzuckers und der Lävulose drehen — in aufsteigender Linie geordnet — in der reinen wässrigen schwächer als in der sauren Lösung. Eine Ausnahme macht nur die Raffinose: wässrige und angesäuerte Lösungen der Bleiraffinosate haben nahezu das gleiche Drehungsvermögen.

Alle diese Verbindungen sind keine eigentlichen Bleisaccharate, sondern, da sie immer als constituirenden Bestandtheil Essigsäure enthalten, als Verbindungen der Zucker mit basisch essigsaurem Blei zu betrachten. Auch die von Beythien und Tollens als Tribleioxyd-Raffinosat angesprochene Verbindung enthält ca. 10 % Essigsäureanhydrid.

8. Dreifach verdünnter Bleiessig mit dem gleichen Vol. 3 %igem Ammoniak versetzt, giebt ein Gemisch, welches Zucker aus wässrigen Lösungen fällt; so bereiteter ammoniakalischer Bleiessig scheidet erst nach mehrstündigem Stehen ein basisches Salz aus. Unverdünnter Bleiessig mit soviel Ammoniak versetzt, dass sofort ein Niederschlag entsteht, giebt ein Filtrat, das wässrige Lösungen fällt. Die mit einem Gemisch von dreifach verdünntem Bleiessig und 1 Vol. 3 %igen Ammoniak gefällte, in Wasser schwer lösliche Rohrzuckerverbindung ist ammoniakfrei, und enthält 2,85 % Essigsäureanhydrid.

9. Bleiessig mit soviel Baryt-, Strontian- oder Kalkhydrat versetzt, als zur Zersetzung des in Lösung befindlichen neutralen essigsauren Bleioxyds erforderlich ist, liefert ein Filtrat, welches aus wässrigen Zuckerlösungen schwer lösliche Bleisaccharate fällt. Magnesiumoxyd oder frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd hat diese Wirkung nicht; wohl aber erhält man einen sehr wirksamen, zuckerfällenden Magnesia-

Bleiessig, wenn man 20 g kryst. essigsaure Magnesia, gelöst zu 100 ccm mit 20 g Bleiglätte oder wenn man eine schwach alkalische Lösung von 75 g gebrannter Magnesia in 185 g Essigsäureanhydrid, aufgefüllt zu 1 l, mit 300 g Bleiglätte digerirt. Concentrirtere Lösungen von essigsaurer Magnesia lösen mehr Bleioxyd und noch mehr Bleihydroxyd (bis 38 g Bleioxyd in 100 ccm).

Die zuckerfällende Kraft der mit Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia erhaltenen Bleiessige ist dem Gehalt an basischem Bleiovyd proportional und letzterer ist um so höher, je schwächer die an Essigsäure gebundene Base ist; am geringsten bei Baryt-, am grössten bei Magnesiableiessig. Wässrige Lösungen von essigsaurem Zink lösen grosse Mengen Bleioxyd; ein so bereiteter Zink-Bleiessig fällt aber ebenso wenig Zuckerlösungen, wie gewöhnlicher Bleiessig.

10. Rohrzuckerlösungen mit einem geringen Ueberschuss von Baryt-, Strontian-, Kalk- oder Magnesia-Bleiessig gefällt, geben schwer lösliche Bleisaccharate, welche frei sind von Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia und neben Zucker und Bleioxyd immer Essigsäure (3,4—4,7 %) enthalten.

11. Mit Magnesia-Bleiessig (9 g Bleioxyd in 100 ccm) lassen sich aus 20 %igen Zuckerlösungen, je nach der Zuckerart, 75 bis nahe an 100 % Zucker als schwer lösliches Saccharat ausfällen. Hiervon kann man zur Isolirung und Identifizirung der verschiedenen Zuckerarten mit Vortheil Gebrauch machen.

12. Während die aus mit Bleiessig versetzten Zuckerlösungen durch Alkohol gefällten, in Wasser leicht löslichen Saccharate einen Gehalt von 13,6—16,5 % Essigsäureanhydrid aufweisen, enthalten die mittels ammoniakalischem oder mittels Baryt-, Strontian-, Kalk- oder Magnesia-Bleiessig gefällten, in Wasser schwer löslichen Verbindungen nur 3,3—4,7 % dieses Bestandtheils. Die Löslichkeit der Essigsäure enthaltenden Bleisaccharate hängt ab von dem Verhältniss, in welchem (basisches) Bleioxyd zu neutralem essigsauren Bleioxyd in der Verbindung enthalten ist; ein grösserer Gehalt an letzterem bedingt die Leichtlöslichkeit. Die in Wasser schwer löslichen Bleisaccharate lösen sich leicht in neutralem essigsauren Bleioxyd und essigsaurem Zinkoxyd, schwer in essigsaurem Baryt und in essigsaurer Magnesia, deshalb kommt es in gewöhnlichem und in Zinkbleiessig zu keiner Niederschlagsbildung, wohl aber in Magnesia-, Baryt- etc. Bleiessig.

Auch die in Wasser schwer löslichen Bleisaccharate der in Rede stehenden Art sind nicht eigentliche Bleisaccharate, sondern Verbindungen von Zucker mit (über-) basisch essigsaurem Bleioxyd.

13. Aus Zuckerlösungen, welche Salze enthalten, die zur Bildung schwerlöslicher Bleiverbindungen führen, wird durch Bleiessig Zucker

gefällt. Im allgemeinen wirken in dieser Richtung am stärksten schwefelsaure Salze; fast gleich — bei Dextrose und Raffinose sogar stärker — wirken Chloride; an diese reihen sich citronensaure — dann weinsaure — und schliesslich phosphorsaure Salze. Die verschiedenen Zuckerarten verhalten sich hiebei verschieden; im allgemeinen sind die Zuckerverluste bei Rohrzucker am geringsten, bei Raffinose am grössten.

14. Die von Claassen für die vorgenannte Erscheinung gegebene Erklärung entspricht nicht den Thatsachen. Bleiessig und Chlorkalium setzen sich nicht in der Weise um, dass essigsaures Kali, Chlorblei und Aetzkali entstehen und es bildet sich nicht ein dem ammoniakalischen Bleiessig ähnlicher, zuckerfällender Bleiessig. Bleiessig mit einer überschüssigen Menge Chlorkalium versetzt, ergiebt nicht ein Filtrat, welches eine der Basicität des Bleiessigs entsprechende Menge Aetzkali enthält, sondern ein Filtrat, das schwach sauer reagirt; hingegen findet sich das, was die Basicität des Bleiessigs bedingt, als basische Substanz im ausgeschiedenen Niederschlag: Bleioxyd (oder richtiger: überbasisch essigsaures Bleioxyd), welches sich deshalb als unlöslicher Körper ausgeschieden hat, weil sich in der Flüssigkeit nicht mehr Bleioxyd lösendes neutrales essigsaures Bleioxyd, sondern essigsaures Kali befindet, welches Bleioxyd nicht zu lösen vermag.

15. Die richtige Erklärung für die Bildung unlöslicher Bleisaccharate in Zuckerlösungen, die schwefelsaure Salze, Chloride etc. enthalten, dürfte in Folgendem zu suchen sein: basisch essigsaures Bleioxyd bildet mit Zuckern aller Art Saccharate, welche in Wasser schwer, aber in einer Lösung von Bleizucker leicht löslich sind; Bleiessig fällt wegen seines Gehaltes an neutralem essigsauren Bleioxyd Zucker nicht; wohl aber dann, wenn das Lösungsmittel für die schwer löslichen Bleisaccharate entfernt oder in seiner Menge verringert wird. Dies tritt ein, wenn die in der Zuckerlösung enthaltenen Salze sich mit dem neutralen essigsauren Bleioxyd des Bleiessigs zu unlöslichem Bleisalz und essigsaurem Alkali etc. umsetzen.

Vorstehende Arbeit wurde in dem von Prof. Dr. Soxhlet geleiteten agriculturchemischen Laboratorium der K. technischen Hochschule in München auf Anregung und unter der speciellen Leitung des Assistenten Herrn Dr. Anton Scheibe ausgeführt.

Curriculum vitae.

Ich, Hanno Franz Adalbert Svoboda, katholischer Confession, bin geboren am 19. April 1872 zu Graz als Sohn des Professors Dr. A. V. Svoboda und seiner Gattin Louise, geb. Wellner. Den ersten Unterricht genoss ich in Graz; im Jahre 1884 mit meiner Familie nach München übersiedelt, vollendete ich da meine Gymnasialstudien und studirte vom Jahre 1890—1895, theils an der hiesigen Universität, theils an der technischen Hochschule Chemie. Am 1. April 1895 wurde ich Hilfsassistent und am 15. November desselben Jahres Assistent an der landwirthschaftlichen Centralversuchsstation für Bayern.